

PCT/JP00/06984

1700/6984 日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

05.10.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年10月12日

REC'D 28 NOV 2000

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第290346号

WIPO PCT

出願人  
Applicant(s):

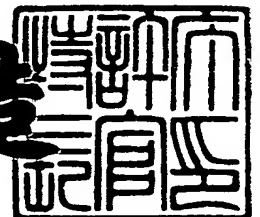
東レ株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3092557

【書類名】 特許願

【整理番号】 51A26410-A

【提出日】 平成11年10月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名  
                          古屋事業場内

    【氏名】 松岡 英夫

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名  
                          古屋事業場内

    【氏名】 小林 和彦

【特許出願人】

    【識別番号】 000003159

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

    【氏名又は名称】 東レ株式会社

    【代表者】 平井 克彦

    【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005186

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、(a) ポリオレフィン樹脂 5 ～ 8 0 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 9 5 ～ 2 0 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる連続層と (a) ポリオレフィン樹脂からなる分散層とからなる相構造を形成することを特徴とする積層構造体。

【請求項 2】 (a) ポリオレフィン樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 5 5 ～ 8 0 容量% および 4 5 ～ 2 0 容量% であることを特徴とする請求項 1 記載の積層構造体。

【請求項 3】 少なくとも 1 層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、(a) ポリオレフィン樹脂 1 5 ～ 8 5 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 8 5 ～ 1 5 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる層も (a) ポリオレフィン樹脂からなる層もともに実質的な連続層である相構造を形成することを特徴とする積層構造体。

【請求項 4】 少なくとも 1 層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、(a) ポリオレフィン樹脂 5 5 ～ 9 5 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 4 5 ～ 5 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (a) ポリオレフィン樹脂からなる連続層と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散層とからなる相構造を形成することを特徴とする積層構造体。

【請求項 5】 (a) ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体]

から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の積層構造体。

【請求項 6】 バリヤ層の片面側または両面側に積層された隣接層が、バリヤ層を構成する樹脂とは異なる熱可塑性樹脂からなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の積層構造体。

【請求項 7】 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS 樹脂から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 6 記載の積層構造体。

【請求項 8】 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項 6 記載の積層構造体。

【請求項 9】 バリヤ層と隣接層との間に接着層が介在することを特徴とする請求項 6 記載の積層構造体。

【請求項 10】 積層構造体が共押出成形法を用いて成形されたものであることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の積層構造体。

【請求項 11】 積層構造体が、共押出成形法を用いて成形された多層チューブまたは多層ブロー中空成形体であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の積層構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形加工性、ガスおよび燃料バリヤ性の優れた、積層構造体に関するものである。特にポリオレフィン樹脂とポリフェニレンスルフィド樹脂を特定の相構造を形成させることによって得られるバリヤ層があるので、オイル、ガソリンなどの薬液貯蔵および運搬用容器、配管類、食品用、医療用包装材や容器などへの適用に好適な積層構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

自動車の燃料タンク、オイルタンクなどの容器においては軽量性、成形加工の

し易さ、デザインの自由度、取扱いの容易さなどの点から金属容器からプラスチック容器への転換が活発に検討されている。このような容器の場合、安全性、保存安定性、更には環境汚染防止性を確保するために内容物の漏洩防止、外気の混入防止が重要である。ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製容器は最も一般的なプラスチック容器であるが、ガソリンや特定のオイルに対するバリア性が不十分であるために自動車の燃料タンク、オイルタンクとしてそのまま用いることは困難であり、通常はバリア性の高い樹脂からなるバリア層を積層させた積層構造体の形で使用される。

【 0 0 0 3 】

このようなバリア層を形成する樹脂としてはポリアミド樹脂（たとえば特開昭 5 8 - 2 2 0 7 3 8 号公報）を代表例として挙げることができる。しかし、最近では自動車燃料としてガソリンとアルコール類との混合物、いわゆるガスホールが用いられる機会も増加しており、このような場合、上記の従来技術で得られるプラスチック容器ではバリア性が不十分であり、更なるバリア性の向上技術が望まれている。

【 0 0 0 4 】

一方、ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下 P P S 樹脂と略す）はガソリンや自動車オイルなどの薬液および水、炭酸ガスに対して極めて高いバリア性を示すことが知られており、これを用いたブロー成形中空容器や管状体（たとえば特開昭 6 2 - 9 0 2 1 6 号公報、特開昭 6 1 - 2 5 5 8 3 2 号公報、特開平 3 - 3 2 8 1 6 号公報など）、更には、特定の共重合 P P S と変性ポリオレフィンからなるバリア層を有する積層体（たとえば特開平 6 - 1 9 0 9 8 0）などが提案されている。しかし、P P S 樹脂は他の樹脂との層間接着性が不十分のためポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系材料を始め他の樹脂材料との共押出やラミネート加工などが困難であったり、高価な特殊 P P S を主成分として用いる必要があるために適用範囲が限定されるなどの課題があった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明はガスホールに対しても高いバリア性を持ち、優れたプラスチック

ク容器とするために好適な積層構造体を提供すること、即ち、成形加工性、層間接着性、強靱性に優れ、製造安定性、経済性を向上できる積層構造体を提供することを主な目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明者らは上記の目的を達成すべく検討した結果、ポリオレフィン樹脂およびPPS樹脂からなる樹脂組成物からバリヤ層を形成する場合、その樹脂相分離構造において、PPS樹脂相がバリヤ層中で連続した相を形成することが特に有効であり、組み合わせて使用する隣接相の構造等をも特定化することがさらに有効であって、上記の要求特性を十分に満足する積層構造体とすることができるとの知見を見出して本発明に到達した。

【0007】

すなわち本発明は、

(1) 少なくとも1層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、  
(a) ポリオレフィン樹脂5～80容量%及び(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂95～20容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる連続層と(a) ポリオレフィン樹脂からなる分散層とからなる相構造を形成することを特徴とする積層構造体。

(2) (a) ポリオレフィン樹脂と(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々55～80容量%および45～20容量%であることを特徴とする上記(1)項記載の積層構造体。

(3) 少なくとも1層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、  
(a) ポリオレフィン樹脂15～85容量%及び(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂85～15容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる層も(a) ポリオレフィン樹脂からなる層もともに実質的な連続層である相構造を形成することを特徴とする積層構造体。

(4) 少なくとも1層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、

(a) ポリオレフィン樹脂 55～95 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 45～55 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (a) ポリオレフィン樹脂からなる連続層と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散層とからなる相構造を形成することを特徴とする積層構造体。

【0008】

(5) (a) ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体、〔(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体〕、〔(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体〕から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)～(4)項のいずれかに記載の積層構造体。

(6) バリヤ層の片面側または両面側に積層された隣接層が、バリヤ層を構成する樹脂とは異なる熱可塑性樹脂からなることを特徴とする上記(1)～(5)項のいずれかに記載の積層構造体。

(7) 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(6)項記載の積層構造体。

(8) 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂であることを特徴とする上記(6)項記載の積層構造体。

【0009】

(9) バリヤ層と隣接層との間に接着層が介在することを特徴とする上記(6)項記載の積層構造体。

(10) 積層構造体が共押出成形法を用いて成形されたものであることを特徴とする上記(1)～(9)項のいずれかに記載の積層構造体。

(11) 積層構造体が、共押出成形法を用いて成形された多層チューブまたは多層ブロー中空成形体であることを特徴とする上記(1)～(9)項のいずれ

かに記載の積層構造体。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明の積層構造体で（a）成分として用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリメチルペンテンなどの単独重合体、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体、ビニルアルコールエステル単独重合体、ビニルアルコールエステル単独重合体の少なくとも一部を加水分解して得られる重合体、〔（エチレン及び／又はプロピレン）とビニルアルコールエステルとの共重合体の少なくとも一部を加水分解して得られる重合体〕、〔（エチレン及び／又はプロピレン）と（不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル）との共重合体〕、〔（エチレン及び／又はプロピレン）と（不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル）との共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化して得られる共重合体〕、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体、及び、そのブロック共重合体の水素化物などが用いられる。

【0011】

なかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン/（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン/（メタ）アクリル酸共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部が金属塩化した共重合体、エチレン/（メタ）アクリル酸/（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレン/（メタ）アクリル酸/（メタ）アクリル酸エステル共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部分が金属塩化した共重合体が好ましく、特に、低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が好ましい。

かかるポリプロピレンとしては、特に制限はなく、アイソタクティック、アタクティック、シンジオタクティックなどいずれも使用することができる。またホモポリマー以外にプロピレン成分を70重量%以上含む他のオレフィン成分とのブロック、またはランダム共重合体を使用することもできる。



## 【0012】

また、ここでいうエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンの少なくとも1種以上との共重合体であり、上記の炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。これら $\alpha$ -オレフィンの中でも、炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンを用いた共重合体が機械強度の向上の点から好ましい。このエチレン/ $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、 $\alpha$ -オレフィン含量が好ましくは1～30モル%、より好ましくは2～25モル%、さらに好ましくは3～20モル%である。

## 【0013】

更に1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、2,5-ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-エチル-2,5-ノルボルナジエン、5-(1'-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの非共役ジエンの少なくとも1種が共重合されていてもよい。

## 【0014】

また、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]において用いられる不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸のいずれかあるいはその混合物であり、不飽和カルボン酸エステルとしてはこれら不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステ

ル等、あるいはこれらの混合物が挙げられるが、特にエチレンとメタクリル酸との共重合体、エチレン、メタクリル酸及びアクリル酸エステルとの共重合体が好ましい。

#### 【0015】

また、本発明において、(a) ポリオレフィン樹脂は、上記したポリオレフィン樹脂の類を、不飽和カルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも1種類の化合物で変性して用いることもできる。このように変性した変性ポリオレフィン樹脂を用いると、相溶性が向上し、得られる樹脂組成物の相分離構造の制御性が向上し、その結果優れたバリア性を発現するという特長を示し、好ましい態様の一つである。

#### 【0016】

変性剤として使用される不飽和カルボン酸誘導体の例を挙げると、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸およびこれらカルボン酸の金属塩、マレイン酸水素メチル、イタコン酸水素メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスクロー(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、エンドビスクロー(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物、マレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル、および5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸などである。これらの中では、不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸または無水マレイン酸が好適である。

#### 【0017】

これらの官能基含有成分をオレフィン化合物に導入する方法は特に制限なく、

予め主成分であるオレフィン化合物と官能基含有オレフィン化合物を共重合せしめたり、未変性ポリオレフィンに官能基含有オレフィン化合物をラジカル開始剤を用いてグラフト導入するなどの方法を用いることができる。官能基含有成分の導入量は変性ポリオレフィン中のオレフィンモノマ全体に対して好ましくは0.001～40モル%、より好ましくは0.01～35モル%の範囲内であることが適当である。

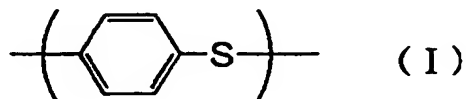
## 【0018】

本発明で用いられる(a)ポリオレフィン樹脂の製造方法については特に制限はなく、ラジカル重合、チーグラー・ナッタ触媒を用いた配位重合、アニオン重合、メタロセン触媒を用いた配位重合などいずれの方法でも用いることができる。

## 【0019】

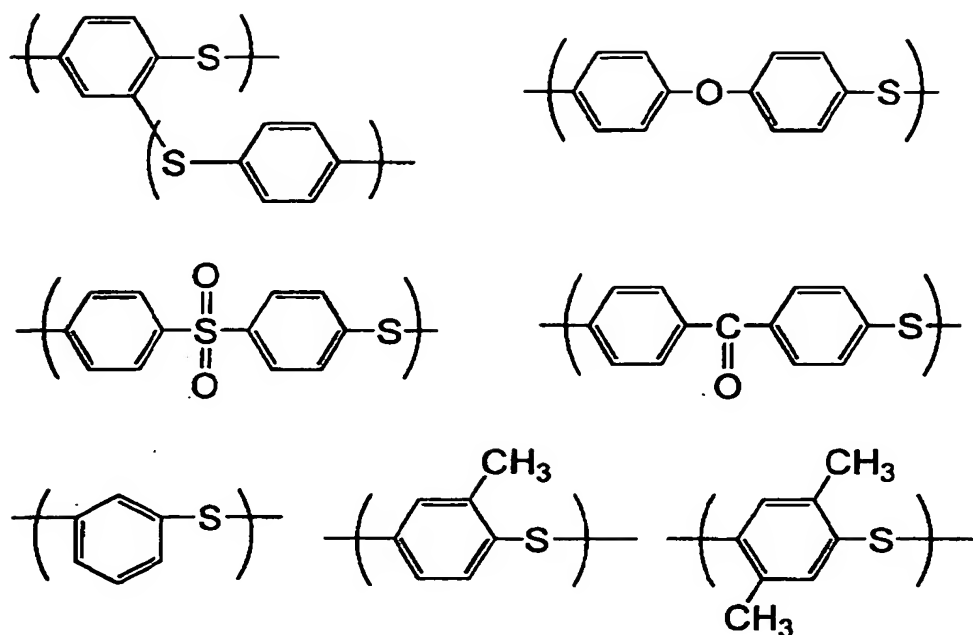
本発明で用いられる(b)PPS樹脂は、下記構造式(I)で示される繰り返し単位を有する重合体であり、

## 【化1】



耐熱性の観点からは上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を70モル%以上含む重合体が、更には90モル%以上含む重合体が好ましい。またPPS樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

【化 2】



【0020】

かかる構造を一部有する P P S 重合体は、融点が低くなるため、本発明の積層構造体においてバリヤ層以外に用いられる熱可塑性樹脂の融点が低い場合には成形性の点で有利となる。

【0021】

本発明で用いられる P P S 樹脂の溶融粘度は、溶融混練が可能であれば特に制限はないが、通常 50～20000 p o i s e (320℃、剪断速度 1000 s e c<sup>-1</sup>) のものが使用され、100～5000 p o i s e の範囲がより好ましい。

【0022】

かかる P P S 樹脂は通常公知の方法即ち特公昭 45-3368 号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭 52-12240 号公報や特開昭 61-7332 号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様に得られた P P S 樹脂を空气中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン

、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

#### 【0023】

PPS樹脂の加熱による架橋／高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する溶融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170～280℃が選択され、好ましくは200～270℃であり、時間は通常0.5～100時間が選択され、好ましくは2～50時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

#### 【0024】

PPS樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280℃、好ましくは200～270℃、加熱時間は0.5～100時間、好ましくは2～50時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は、通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

#### 【0025】

本発明で用いられるPPS樹脂は脱イオン処理を施されたPPS樹脂であることが好ましい。かかる脱イオン処理の具体的方法としては酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶剤洗浄処理などが例示でき、これらの処理は2種以上の方法を組み合わせて用いても良い。

#### 【0026】

PPS樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、PPS樹脂を分解する作用

などを有しないものであれば特に制限はないが、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジブロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用する。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。また有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

#### 【0027】

PPS樹脂を熱水で処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち熱水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、常圧で或いは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

#### 【0028】

PPS樹脂を酸処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はPPSを分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

## 【0029】

本発明の積層構造体において、(a)成分のポリオレフィン樹脂と(b)成分のPPS樹脂の相溶性の向上を目的として従来公知の相溶化剤を配合することもできる。これら相溶化剤の具体的な例としては、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシランなどの有機シラン化合物、エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、これらのエステル、無水物、ハロゲン化合物、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛などとの塩などの誘導体から選ばれた少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体などの変性ポリオレフィン類、 $\alpha$ -オレフィンおよび $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体などのエポキシ基含有オレフィン系共重合体および多官能エポキシ化合物などが挙げられ、これらは2種以上同時に使用することもできる。

## 【0030】

本発明の積層構造体における(a)成分のポリオレフィン樹脂および(b)成

分の PPS 樹脂の配合割合は、PPS 樹脂成分が連続相（マトリックス相）を形成し、ポリオレフィン樹脂成分が分散相を形成する相構造（例えば海島構造）とするためには、ポリオレフィン樹脂 5～80 容量%、PPS 樹脂 95～20 容量%である。ここで例えばポリオレフィン樹脂 55～80 容量%、PPS 樹脂 45～20 容量%の如く、PPS 樹脂成分が少量成分であってもポリオレフィン樹脂 / PPS 樹脂の熔融粘度比を適切に制御することによって PPS 樹脂が連続相をとる相構造のバリア層を形成することができる。この相構造のバリア層は、強靱性、層間接着性、バリア性および経済性のバランスが優れたものであり特に好ましい。更にこの相分離構造を維持しつつその両成分配合比がポリオレフィン樹脂 60～75 容量%、PPS 樹脂 40～25 容量%であることが更に好ましい。（a）成分のポリオレフィン樹脂が 80 容量%を越えると、本発明の積層構造体の特徴である PPS 樹脂成分が連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、（a）成分のポリオレフィン樹脂が 5 容量%未満になると積層構造体の層間接着性の低下を来すので好ましくない。

#### 【0031】

また、PPS 樹脂成分とポリオレフィン樹脂成分が共に実質的な連続相（マトリックス相）を形成する相構造（例えば海島構造）をとるためには、ポリオレフィン樹脂 15～85 容量%、PPS 樹脂 85～15 容量%の組成範囲において、ポリオレフィン樹脂および PPS 樹脂の熔融粘度および相溶性を制御することが重要である。この相分離構造を両成分の熔融粘度と相溶性を調節して具現化する上で、ポリオレフィン樹脂 30～70 容量%、PPS 樹脂 70～30 容量%の組成が好ましく、ポリオレフィン樹脂 35～65 容量%、PPS 樹脂 65～30 容量%が更に好ましい。（a）成分のポリオレフィン樹脂が 85 容量%を越えると、PPS 樹脂成分が実質的な連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、（a）成分のポリオレフィン樹脂が 15 容量%未満となるとポリアミド樹脂成分が実質的な連続相を形成することが困難となる。

#### 【0032】

次に、ポリオレフィン樹脂成分が連続相（マトリックス相）、PPS 樹脂成分



が帯状分散相（ラミナー構造）を形成するためには、ポリオレフィン樹脂 55～95 容量%、PPS 樹脂 45～5 容量%であり、好ましくはポリオレフィン樹脂 60～90 容量%、PPS 樹脂 40～10 容量%である。（a）成分のポリオレフィン樹脂が 95 容量%を越えると、PPS 樹脂成分の帯状分散相を十分な長さ、量とすることが困難となるのでバリア性の向上効果が低くなり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、（a）成分のポリオレフィン樹脂が 55 容量%未満になると PPS 樹脂が帯状分散相を形成することが困難となる。

#### 【0033】

本発明の積層構造体において、バリア層の片面側または両面側に積層される隣接層（ロ）は、バリア層を構成する樹脂とは異なる熱可塑性樹脂で構成されることが好ましい。その熱可塑性樹脂は特に限定されず、積層構造体の使用目的に応じて適宜選択することができるが、その具体例としては、飽和ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ABS 樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどが挙げられ、これらは 2 種以上の混合物として使用しても良い。中でも、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂および ABS 樹脂がより好ましく用いられる。

#### 【0034】

ここで用いられる好ましいポリオレフィン樹脂の例としては、前述の（a）成分であるポリオレフィン樹脂と同様であるが、中でも低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1、塩素化ポリエチレンおよび塩素化ポリプロピレンなどが好ましく用いられる。

#### 【0035】

ここで用いられる好ましい熱可塑性ポリエステルとは、テレフタル酸などのジカルボン酸と脂肪族ジオールとから得られるポリエステルをいう。テレフタル酸

以外のジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、デカンジカルボン酸などの炭素数 2 ～ 2 0 の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、ナフトレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、またはシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などが挙げられ、これらは単独であっても混合物であっても良い。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、トリメチレングリコール、1，4-シクロヘキサンジメタノールおよびヘキサメチレングリコールなどが挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

本発明で使用する好ましい熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられるが、中でも適度な機械的強度を有するポリブチレンテレフタレートまたはテレフタル酸を 6 0 モル%以上、好ましくは 7 0 モル%以上とドデカンジカルボン酸および／またはイソフタル酸を含有するジカルボン酸成分と 1，4-ブタンジオール成分からなる共重合ポリエステルが特に好ましく使用される。

## 【 0 0 3 7 】

これら熱可塑性ポリエステル樹脂の重合度には特に制限無いが、例えば中でも好ましく使用されるポリブチレンテレフタレートおよび共重合ポリエステルの場合、その重合度は、0. 5 % オルトクロロフェノール溶液を 2 5 ℃ で測定した相対粘度が 0. 5 ～ 2. 5 の範囲、特に 0. 8 ～ 2. 0 の範囲のものが好ましい。また、ポリエチレンテレフタレートの場合、0. 5 % オルトクロロフェノール溶液を 2 5 ℃ で測定した極限粘度が 0. 5 4 ～ 1. 5 の範囲、特に 0. 6 ～ 1. 2 の範囲のものが好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

ここで用いられる好ましいポリアミド樹脂の例としては、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデ

カン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-ノ2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるナイロンホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

## 【0039】

本発明において、とくに有用なポリアミド樹脂は、150℃以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6T/6)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキ

サメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン 6 6／6 T／6 I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン 6 T／6 I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリドデカンアミドコポリマー（ナイロン 6 T／1 2）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリ（2－メチルペンタメチレン）テレフタルアミドコポリマー（ナイロン 6 T／M 5 T）、ポリキシリレンアジパミド（ナイロン X D 6）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン 9 T）およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

【0 0 4 0】

とりわけ好ましいものとしては、ナイロン 6、ナイロン 6 6、ナイロン 1 2、ナイロン 1 1、ナイロン 6／6 6 コポリマー、ナイロン 6 1 0、またナイロン 6 T／6 6 コポリマー、ナイロン 6 T／6 I コポリマー、ナイロン 6 T／6 コポリマーなどのヘキサメチレテレフタラミド単位を有する共重合体を挙げることができ、更にこれらのポリアミド樹脂を成形性、耐熱性、バリヤ性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

これらポリアミド樹脂の重合度はとくに制限ないが、通常は 1 %の 9 8 %濃硫酸溶液中、2 5℃で測定した相対粘度が、2. 0～7. 0の範囲のものが好ましく、特に 2. 5～6. 0の範囲のものが好ましい。

【0 0 4 1】

かかる隣接層（ロ）を構成する熱可塑性樹脂は、各樹脂に適した可塑剤、酸化防止剤、核剤、着色剤などの添加剤を含んでいても良い。

【0 0 4 2】

本発明で特定した相分離構造をとるバリヤ層、その片面側または両面側に隣接相が形成された積層構造体は、構造体の形状がフィルム状またはシート状の場合には各々の層を形成する組成物を別個の押出機で溶融した後、多層構造のダイに供給し、特定の相分離構造を有するバリヤ層と熱可塑性樹脂隣接層を共押出成形する方法、予め熱可塑性樹脂隣接層を成形した後、上記バリヤ層を溶融押出するいわゆるラミネート成形法などにより製造することができる。また、積層構造体

の形状が瓶、樽、タンクなどの中空容器やパイプ、チューブなどの管状体である場合には、通常の共押出法を採用することができ、例えば内層を特定の相分離構造を有するバリヤ層、外層を熱可塑性樹脂層で形成する2層中空成形体の場合、2台の押出機へ、上記バリヤ層用樹脂組成物と熱可塑性樹脂組成物とを別々に供給し、これら2種の溶融樹脂の別々に押出された流れを共通のダイ内に圧力供給して、各々環状の流れとなした後、ダイ内で合流させ、バリヤ層樹脂組成物を内層側に、熱可塑性樹脂を外層側に形成させ、ついで、ダイ外へ共押出して、通常公知のチューブ成形法、ブロー成形法などを行うことにより、2層中空成形体を得ることができる。また、3層中空成形体の場合には、3台の押出機を用いて上記と同様の方法にて3層にするか、または2台の押出機を用いて2種3層の中空成形体を得ることも可能である。これらの方法の中では層間接着力の点で共押出成形法を用いて成形することが好ましい。

## 【0043】

また上記積層構造体製造の際、各層間の接着力をさらに向上する目的で各層の間に接着層（ハ）を適宜介在させても良い。このような接着層となり得るものとしては熱可塑性樹脂層および、ポリオレフィン樹脂とPPS樹脂からなるバリヤ層に対して接着性を示し、これらとの共押出が可能なものであれば構造を特に限定されるものではない。具体的な例を挙げれば、エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、これらのエステル、無水物、ハロゲン化物、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛などとの塩などの誘導体から選ばれた少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体などの変性ポリオレフィン類、エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンと酢酸ビニル、ビニルアルコール、スチレン類の中から選ばれる少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体、共重合ポリアミド系接着剤、共重合ポリエステル系接着剤などを挙げるができる。したがってこれら接着層の使い方によって本発明の積層構造体は2種2層、2種3層、3種3層、3種4層、3種5層などいくつかの形を取り得るのである。

## 【0044】

本発明においては必要に応じて積層構造体の各層を形成する樹脂に繊維状および／または非繊維状充填材を添加することも可能である。かかる繊維状および／または非繊維状充填材の具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウスカ、酸化亜鉛ウスカ、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ペントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、モンモリロナイト、合成雲母などの膨潤性の層状珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラス・ビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、磷酸カルシウムおよびシリカなどの非繊維状充填剤が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を２種類以上併用することも可能である。

また、これら繊維状および／または非繊維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、およびエポキシ化合物などのカップリング剤および膨潤性の層状珪酸塩では有機化オニウムイオンで予備処理して使用することは、より優れた機械的強度、バリエーションを得る意味において好ましい。

#### 【 0 0 4 5 】

また本発明においては積層構造体の各層を形成する樹脂に本発明の目的と効果を損なわない範囲内で、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、可塑剤、結晶核剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤などの通常の添加剤を添加することができる。また、本発明の積層構造体は本発明の効果を損なわない範囲で、各層を形成する樹脂の主要構成成分以外のポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、四フッ化ポリエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリエステル、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマ等の樹脂を含んでも良い。

【 0 0 4 6 】

本発明により得られる積層構造体は優れたガスバリア性、耐薬品性、耐透湿性、成形加工性を有するものであり、オイル、ガソリンなどの薬液運搬および貯蔵用容器、食品用、医療用包装材や容器などに好適に用いることができる。

【 0 0 4 7 】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する

【実施例】

実施例および比較例の中で述べられる諸特性は各々次の方法にしたがって測定した。

(1) 相分離構造の観察： チューブのバリア層の断面部分を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察を行なった。

(2) ガスホールバリア性： チューブを 3 0 c m にカットしたチューブの一端を密栓し、内部に市販レギュラーガソリンとメチルアルコールを 8 5 対 1 5 (重量比) に混合したアルコールガソリン混合物を入れ、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、試験チューブを 4 0 ℃ の防爆型オーブンにいれ、重量変化によりアルコールガソリン透過性を評価した。

(3) 成形品層間の接着強度： チューブを幅 1 0 m m の短冊状に切削し、接着層を挟む内外層 (接着層は、熱可塑性樹脂組成物からなる隣接層側に付着) をお互いに 1 8 0 度方向に引張ることにより、単位長さ当りの接着強度を測定した。

【 0 0 4 8 】

[参考例 1 (共重合 P P S の製造)]

攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム 3 . 2 6 K g (2 5 モル、結晶水 4 0 % を含む)、水酸化ナトリウム 4 g、酢酸ナトリウム三水和物 1 . 3 6 k g (約 1 0 モル) および N - メチルピロリドン 7 . 9 k g を仕込み、攪拌しながら徐々に 2 0 5 ℃ まで昇温し、水 1 . 3 6 k g を含む留出水約 1 . 5 リットルを除去した。残留混合物に 1 , 4 - ジクロロベンゼン 3 . 3 8 k g (2 3 . 0 モル)、1 , 3 - ジクロロベンゼン 0 . 3 7 k g (2 . 5 モル) および NMP 2 k g を加え、2 6 5 ℃ で 5 時間加熱した。反応生成物を 7 0 ℃ の温水で 3 回洗浄し、続いて p H = 4 の 6 0 ℃ 酢酸水溶液で洗浄し、更に 7 0 ℃ の温水で 4 回洗浄した後

80℃で24時間減圧乾燥して、融点255℃、メルトフローレート(MFR) 800g/10分(315℃、5000g荷重)の共重合PPS樹脂約2Kgを得た。

【0049】

＜ポリオレフィン樹脂＞

(PO-1) : メルトインデックス(MI) 0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。

(PO-2) : MI 6.0、密度0.96の高密度ポリエチレン。

(PO-3) : MI 1.0、密度0.92の低密度ポリエチレン。

(PO-4) : MI 0.5、密度0.89のポリプロピレン。

(PO-5) : MI 1.5、密度0.93のエチレン-エチルアクリレート共重合体。

(PO-6) : MI 0.6、密度0.88のエチレン-プロピレン共重合体。

＜PPS樹脂＞

(PPS-1) : 融点280℃、メルトフローレート(MFR) 100g/10分(315℃、5000g荷重)のPPS樹脂。

(PPS-2) : 融点280℃、MFR 600g/10分のPPS樹脂。

(PPS-3) : 上記参考例で得られた融点255℃、MFR 800g/10分の共重合PPS樹脂。

【0050】

＜バリヤ層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層＞

(ロ-1) : MI 0.3、密度0.94の高密度ポリエチレン。

(ロ-2) : ポリブチレンテレフタレート(東レ社製、"ルミコン" 5201X 11)。

(ロ-3) : ナイロン11(東レ社製、"リルサン" BESN O P40TL)。

＜接着層＞

(ハ-1) : エチレン/グリシジルメタクリレート=90/10(重量%)共重合体。



(ハ-2) : エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレート = 6 4 / 3 0 / 6 (重量%) 共重合体。

【 0 0 5 1 】

[実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 3]

表 1、2 に示すように P P S 樹脂および相溶化剤 (エチレン/グリシジルメタクリレート = 9 0 / 1 0 (重量%) 共重合体) を混合し、日本製鋼所製 T E X 3 0 型 2 軸押出機のメインフィダーから供給し、ポリオレフィン樹脂をシリンダー途中のサイドフィダーを用いて供給する方法で混練温度 2 7 0 ~ 3 0 0 ℃、スクリュウ回転数 2 0 0 r p m で溶融混練を行った。得られたペレットを乾燥した後、チューブ成形に供した。

得られた組成物からなるバリヤ層 1 層 (イ)、熱可塑性樹脂からなる隣接層 1 層 (ロ) および、バリヤ層と隣接層との間に介在する接着層 1 層 (ハ) からなる 3 種 3 層のチューブを成形した。成形装置としては、3 台の押出機を有し、この 3 台の押出機から吐出された樹脂をアダプターによって集めてチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用した。

得られた 3 層チューブは、外径 : 8 m m、内径 : 6 m m で、外層 (熱可塑性樹脂層) 厚み : 0 . 7 0 m m、接着層厚み 0 . 1 0 m m、内層 (バリヤ層) 厚み : 0 . 2 0 m m であった。この多層チューブの評価結果を表 1、2 に示す。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

	項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
バリア層 配合組成 (イ) 層	ポリオレフィン樹脂(a)種類 ポリオレフィン樹脂配合量	- 容量%	PO-1 65	PO-2 50	PO-2 77	-	PO-2 70	PO-1 100
	PPS樹脂(b)種類 PPS樹脂配合量	- 容量%	PPS-2 30	PPS-2 45	PPS-1 20	PPS-1 100	PPS-1 25	-
	エチレン/グリシジルメタ クリレート共重合体	容量%	5	5	3	-	5	-
(ロ) 層	熱可塑性樹脂層		ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1
(ハ) 層	接着層		ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1
バリア層の相分離構造			PPS/ マトリックス	PPS/ ポリオレフィン マトリックス	PPS 帯状分散	PPS マトリックス	ポリオレフィン マトリックス	ポリオレフィン マトリックス
ガスホール バリア性	ガスホール透過率 ( $\text{g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ )		0.67	0.75	0.89	0.24	10以上	10以上
成形品層間の接着強度 ( $\text{kg} / 10\text{mm}$ )			3.1	3.5	4.2	0.5以下	剥離 しない	剥離 しない

&lt;ポリオレフィン樹脂&gt;

(PO-1) : M I 0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。

(PO-2) : M I 6.0、密度0.96の高密度ポリエチレン。

&lt;PPS樹脂&gt;

(PPS-1) : 融点280℃、MFR100g/10分のPPS樹脂。

(PPS-2) : 融点280℃、MFR800g/10分のPPS樹脂。

&lt;バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層&gt;

(ロ-1) : M I 0.3、密度0.94の高密度ポリエチレン。

&lt;接着層&gt;

(ハ-1) : エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体。

【0053】

【表 2】

	項目	単位	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
バリア層 配合組成 (イ) 層	ポリオレフィン樹脂 (a) 種類 ポリオレフィン樹脂配合量	— 容量%	PO-3 40	PO-4 80	PO-5 55	PO-6 77	PO-1 65	PO-1 65
	PPS樹脂 ( b ) 種類 PPS樹脂配合量	— 容量%	PPS-2 60	PPS-3 15	PPS-3 40	PPS-3 20	PPS-3 30	PPS-2 30
	エチレン/グリシジルメタ クリレート共重合体	容量%	5	5	5	3	5	5
(ロ) 層	熱可塑性樹脂層		ロ-1	ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-2	ロ-3
(ハ) 層	接着層		ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-2	ハ-1	ハ-2
バリア層の相分離構造			PPS マトリクス	PPS 棒状分散	PPS/ ポリオレフィン マトリクス	PPS/ ポリオレフィン マトリクス	PPS マトリクス	PPS マトリクス
ガスホール バリア性	ガスホール透過率 (g・mm/m <sup>2</sup> ・24h・atm)		0.54	0.82	0.63	0.75	0.70	0.56
成形品層間の接着強度 (kg/10mm)			2.6	4.7	4.5	4.4	3.9	3.8

## &lt;ポリオレフィン樹脂&gt;

(PO-1) : M10.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。

(PO-3) : M11.0、密度0.92の低密度ポリエチレン。

(PO-4) : M10.5、密度0.89のポリプロピレン。

(PO-5) : M11.5、密度0.93のエチレン-エチルアクリレート共重合体。

(PO-6) : M10.6、密度0.88のエチレン-プロピレン共重合体。

## &lt;PPS樹脂&gt;

(PPS-2) : 融点280℃、MFR600g/10分のPPS樹脂。

(PPS-3) : 融点255℃、MFR800g/10分の共重合PPS樹脂。

## &lt;バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層&gt;

(ロ-1) : M10.3、密度0.94の高密度ポリエチレン。

(ロ-2) : ポリブチレンテレフタレート。

(ロ-3) : ナイロン11。

## &lt;接着層&gt;

(ハ-1) : エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体。

(ハ-2) : エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体。

## 【0054】

実施例1～9により得られた本発明の相分離構造を有する積層構造体は、高いガスホールバリア性を有し、層間接着性に優れた実用価値の高いものであった。

## 【0055】

## 【発明の効果】

本発明の積層構造体はガスホールなどに対しても高いバリア性をもち、しかも強度、耐久性、成形加工性にも優れたプラスチック容器、管状体を与えるものであり、自動車のガソリタンク、薬液運搬および貯蔵用容器、配管類、食品用、医療用包装材や容器などへの適用に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスホールなどに対しても高いバリア性を持ち、しかも強度、耐久性、成形加工性にも優れたプラスチック容器、管状体を与える積層構造体を提供する。

【解決手段】 少なくとも1層がバリア層である積層構造体であって、バリア層が、特定混合割合のポリオレフィン樹脂及びポリフェニレンスルフィド樹脂からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において、ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる連続層を有する相構造、またはポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散層を形成する相構造が形成されている。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
氏 名	東レ株式会社

